Agilent サンプリーク QuEChERS AOAC キットを使用した GC/MS によるホウレン草中の残留農薬分析

アプリケーションノート

食品安全

著者

Limian Zhao, Joan Stevens
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19809
USA

概要

本アプリケーションノートでは、QuEChERS (quick (迅速)、easy (簡単)、cheap (低価格)、effective (効果的)、rugged (高耐久性)、safe (安全)) AOAC サンプル前処理法を使用した、ホウレン草中に残留する GC で分析可能な 18 種類の農薬残留物の抽出とクリーンアップへの応用について説明します。このメソッドには、水/アセトニトリル系での初期抽出、塩類付加後の抽出/分離ステップ、分散固相抽出 (分散 SPE) を使用したクリーンアップステップが伴います。分散 SPE に含まれるグラファイトカーボンブラック (GCB) により、平面構造を持つ農薬が著しく失われる問題に対処するために、トルエンを添加した修正メソッドを使用しました。ホウレン草抽出液に含まれる標的の農薬の分析には、選択イオンモニタリング (SIM) モードのガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) を使用し、回収率および再現性に関して、このメソッドを検証しました。ホウレン草中のほとんどの農薬の定量限界 (LOQ: Limit of quantitation) は 10 ng/g ですが、フォルペットの LOQ は 50 ng/g です。このアプリケーションでは、サンプリーク QuEChERS キットを使用し、スクリーニング対象のすべての農薬について最大残留限度値 (MRL: Maximum residue limits) より十分低い結果が得られました。回収率の実験において添加レベルは、10、50、および 200 ng/g で行いました。

Agilent Technologies

はじめに

QuEChERS AOAC メソッドは、USDA の科学者が導入して以来、食品に含まれる農薬の分析に広く応用されています。[1-3] このメソッドは、アセトニトリル (1 % HAc) 抽出を行った後、無水硫酸マグネシウム ($MgSO_4$) を使用してサンプルから水分を塩析し、液液分配を促進します。その後、脂肪酸と他の成分を除去する一級二級アミン (PSA) と抽出液中の水分を減らす無水硫酸マグネシウムを使用して、分散固相抽出 (分散 SPE) によりクリーンアップします。溶媒を混合し、遠心分離したのち、上澄み液を分析に使用します。食品マトリックスの違いにより、色素およびステロールを除去するためのグラファイトカーボンブラック (GCB)、または脂質およびワックスをさらに除去するための C18 などの成分をこの手順に追加することがあります。

ホウレン草は、大量のクロロフィルを含むため、色素を多く含むマトリックスとされています。そこで、クリーンアップを十分に行うために GCB を含む分散 SPE キットを選択しました。GCB には、色素やステロールなどの平面構造を持つ分子を吸着する性質があります。そのため、ホウレン草のように色素を含むマトリックスのクリーンアップに極めて有用です。しかし、GCB は、カルベンダジム、クロロタロニル、およびクマホスなどの平面構造を持つ農薬も吸着します。したがって、この種類の分散 SPE キットは、平面構造を持つ農薬の分析には推奨されません。以前、色素を含むマトリックスに含まれる農薬の分析において、分散 SPE 試験管にトルエンを追加した場合の影響について議論しました [4]。その後、トルエンの追加を行うことで、そうした農薬の抽出効率が大きく向上することが分かりました。オリジナルの分散 SPE (トルエンなし) および修正したメソッド (トルエンあり) を組み合わせ、また、サンプリーク AOAC バッファ入り抽出キットと色素を含む農作物用のサンプリーク AOAC 分散 SPE キットを使用し、ホウレン草に含まれる LC での分析が可能な農薬の分析において優れた結果が得られることを実証しました。[5]

今回の実験では、サンプリーク AOAC バッファ入り抽出キット (部品番号 5982-5755) および一般的な果実と野菜用のサンプリーク AOAC SPE キット (部品番号 5982-5222 および 5982-5258) について、揮発性および半揮発性農薬の抽出に関する性能を評価しました。分析は、GC/MS で実施しました。非極性有機塩素系農薬 (OC)、有機リン酸系農薬 (OP)、および有機窒素系農薬 (ON) などに分類される GC で分析可能な農薬を 17 種類選びました。表 1 に、ホウレン草に含まれるこれらの農薬の化学的情報と規制情報を示します。

実験

試薬および化学薬品類

使用した試薬および溶媒は、すべて高速液体クロマトグラフィー (HPLC) グレードまたは分析グレードのものです。メタノール (MeOH) とトルエンは、Honeywell 社 (米国ミシガン州ムスカゴン)、アセトニトリル (ACN) と酢酸 (HAc) は、Sigma-Aldrich 社 (米国ミズーリ州セントルイス) のものです。ギ酸 (FA) は、Fluka 社 (ドイツ Sleinheim) のものです。農薬標準試料と内部標準 (リン酸トリフェニル、TPP) は、Sigma-Aldrich 社 (米国ミズーリ州セントルイス)、Chem Service 社 (米国ペンシルバニア州ウェストチェスター)、または Ultra Scientific 社 (米国ロードアイランド州ノースキングスタウン) から購入しました。

溶液と標準試料

10 mL の酢酸を 1 L の ACN に加えて、ACN 中の 1 % 酢酸溶液を準備しました。

標準試料および内部標準 (IS) 原液 (2 mg/mL) は、それぞれ、メタノール中で作成し、-20 °C で保存しました。1.5、7.5、および 30 µg/mL の 3 種類の QC スパイク溶液を、1:1 の ACN/H_2O (ギ酸 0.1 %) で毎日新たに用意しました。ACN (ギ酸 0.1 %) 中の 2.5 µg/mL 標準溶液を使用して、適度な希釈によって、マトリックスブランク抽出液の検量線を準備しました。1:1 の ACN/H_2O (ギ酸 0.1 %) 中の 15 µg/mL の TPP スパイク溶液を内部スパイク標準 (IS) として使用しました。

装置と薬剤

Agilent ガスクロマトグラフ (Agilent Technologies Inc.)

Agilent 5975C 質量分析計 (Agilent Technologies Inc.)

サンプリーク QuEChERS AOAC 抽出キット、
部品番号 5982-5755 (Agilent Technologies Inc.)

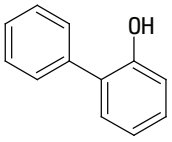
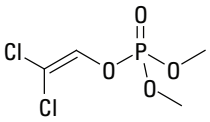
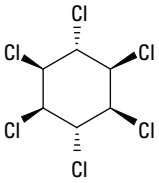
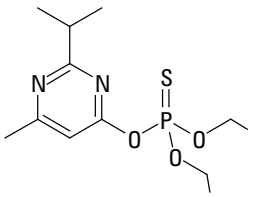
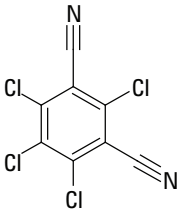
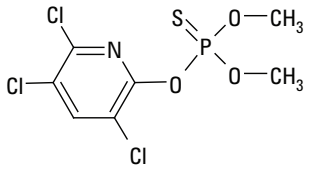
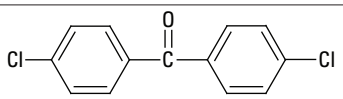
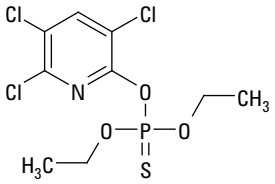
色素のある果実と野菜用の サンプリーク QuEChERS
AOAC 分散 SPE キット、部品番号 5982-5222 および 5982-5258
(Agilent Technologies Inc.)

CentraCL3R 遠心分離機 (Thermo IEC 社、米国)

溶媒ボトルトップディスペンサ (VWR 社、米国)

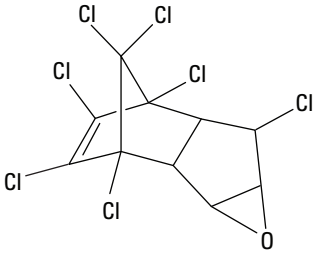
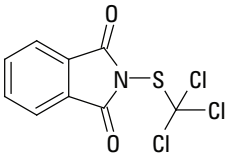
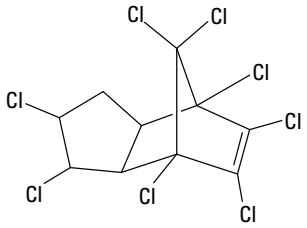
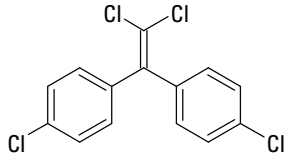
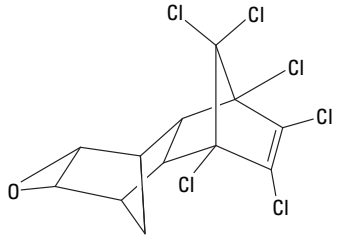
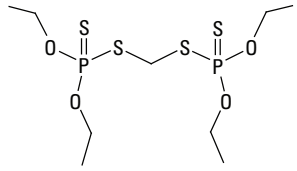
Eppendorf 微量遠心分離機 (Brinkmann Instruments 社、米国)

表 1.　農薬の化学的情報と規制情報 [6-9]

名称	分類	Log P	pKa	構造式	ホウレン草中の MRL (ng/g)*
σ-フェニルフェノール	フェノール	3.18	9.4		2000
ジクロルボス	有機リン系農薬	1.9	NA		10
リンデン	有機塩素系農薬	3.69	NA		10
ダイアジノン	有機リン系農薬	3.69	2.6		100
クロロタロニル	クロロニトリル	2.94	NA		4000
クロルピリホスメチル	有機リン系農薬	4.00	NA		30
ジクロロベンゾフェノン	有機塩素系農薬	4.44	NA		500
クロルピリホス	有機リン系農薬	4.7	NA		10

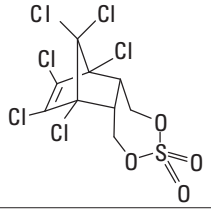
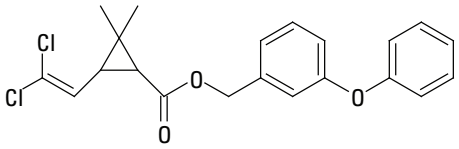
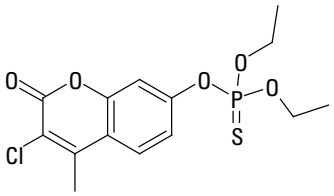
(続く)

表 1.　農薬の化学的情報と規制情報 [6-9]

名称	分類	Log P	pKa	構造式	ホウレン草中の MRL (ng/g)*
ヘプタクロルエポキシド	有機塩素系農薬	5.83	NA		30
フォルペット	フタルイミド	3.02	NA		2000
クロルデン	シクロジエン 有機塩素系農薬	2.78	NA		20
DDE	有機塩素系農薬	6.55	NA		50
ディルドリン	塩化炭化水素	3.7	NA		10
エチオン	有機リン系農薬	5.07	NA		300

(続く)

表 1.　農薬の化学的情報と規制情報 [6-9]

名称	分類	Log P	pKa	構造式	ホウレン草中の MRL (ng/g)*
硫酸エンドスルファン	有機塩素系農薬	3.13	NA		50
ペルメスリン	ピレスロイド	6.1	NA		50
クマホス	リン酸オルガノチオ	3.86	NA		100

* 表中の MRL の数値は、ホウレン草の値または他の果実や野菜の最低値です。他の食品では、これより高い場合があります。

機器設定

本実験では、アジレントの農薬分析用 GC/MS メソッドを使用しました。[10]

GC 条件

注入口:	スプリットレス
注入口ライナ:	ヘリックスダブルテーパ、不活性処理済み (部品番号 5188-5398)
キャリアガス:	ヘリウム
注入口圧力:	実行時 19.6 psi (コンスタントプレッシャーモード)、バックフラッシュ時 1.0 psi
注入口温度:	250 °C
注入量:	1.0 µL
スプリットベントのパージ流量:	0.75 分で 30 mL/min
オーブン温度プログラム:	70 °C (1 分) ～50 °C/min ～ 150 °C (0 分) ～ 6 °C/min ～ 200 °C (0 分) ～16 °C/min ～ 280 °C (6 分)
ポストラン:	3 分
キャピラリ・フロー・テクノロジー:	Purged Ultimate Union (部品番号 G3186B) - 分析カラムと注入口のバックフラッシュに使用。
Aux EPC ガス:	Purged Ultimate Union に配管されたヘリウム
Aux EPC 圧力:	実行時 4.0 psi、バックフラッシュ時 80.0 psi
カラム:	Agilent J&W HP-5MS ウルトライナート 15 m × 0.25 mm × 0.25 µm (部品番号 19091S-431UI)
接続部:	注入口と Purged Ultimate Union の間 (部品番号 G3186B)
リストリクタ:	65 cm × 0.15 mm、0.15 µm DB-5MS ウルトライナート
接続部:	Purged Ultimate Union と MSD の間

MS 条件

チューニングファイル	Atune.u
モード	SIM (設定の詳細は、表 2 を参照してください)
イオンソース、四重極、トランスファライン温度:	それぞれ、230 °C、150 °C、280 °C
溶媒待ち時間	2.30 分
マルチプライヤ電圧	オートチューン電圧

サンプル調製

サンプル調整手順には、サンプル粉砕、抽出と分離、および分散 SPE クリーンアップなどがあります。このプロセスについては、以前のアプリケーションノートで詳しく解説しています。[8] ホウレン草に使用する手順は、分散 SPE クリーンアップの手順でトルエンを添加する点を除き、同様です。

冷凍して刻んだ有機ホウレン草を十分に均質化します。均質化したサンプル 15 g (± 0.1 g) を 50 mL の遠心分離管に入れます。必要に応じてサンプルに適切な QC スパイク溶液 (100 µL) を添加し、続いて 100 µL の IS 溶液 (15 µg/mL の TPP) を添加します。サンプルを 30 秒攪拌した後、ディスペンサを使用して、15 mL の 1 % HAc を含む ACN 溶液を各試験管に加えます。各試験管に、Agilent サンプリーク QuEChERS AOAC 抽出塩類パケット (部品番号 5982-5755) を直接追加します。サンプルの試験管に固くキャップをして、1 分間手で強く振とうします。試験管を 4000 rpm で 5 分間遠心分離します。

次に、ACN 抽出液をオリジナルの分散 SPE メソッド用と修正した分散 SPE メソッド用の 2 つに分けます。修正した分散 SPE メソッドは別の手順に従うので、以下で詳しく説明します。容量 2 mL の分散 SPE 試験管を使用する場合、ACN 抽出液の量 (約 14 mL) は、オリジナルの分散 SPE と修正した分散 SPE で同時にサンプルを処理するのに十分な量です。容量 15 mL の試験管を使用する場合は、1 つのサンプルから得られる 14 mL の ACN 抽出液は、両方のメソッドで分散 SPE 処理するには量が足りません (各分散 SPE メソッドにつき、8 mL 必要となるため)。そのため、もう 1 つのサンプルをあらためて抽出する必要があります。

表 2.　GC/MS による 18 種類の農薬の分析に使用した取込条件

分析対象物	SIM	データ採取ウィンドウ (分)	リテンションタイム (RT) (分)
(1)　ジクロルボス	184.9	2.3 – 4.0	2.88
(2)　σ-フェニルフェノール	170.1, 169.1	4.0 – 5.0	4.35
(3)　リンデン	180.9, 182.9	5.0 – 6.9	6.67
(4)　ダイアジノン	137.1, 179.1	6.9 – 7.7	7.19
(5)　クロロタロニル	265.8, 263.8	6.9 – 7.7	7.34
(6)　クロルピリホスメチル	285.9, 287.9	7.7 – 8.6	8.25
(7)　ジクロロベンゾフェノン	250.0,139.0	8.6 – 10.0	9.55
(8)　クロルピリホス	196.8, 198.8	8.6 – 10.0	9.57
(9)　ヘプタクロルエポキシド	352.8, 354.8	10.0 – 10.4	10.31
(10) フォルペット	259.9, 261.9	10.4 – 10.85	10.75
(11) γ-クロルデン	372.8, 374.8	10.85 – 11.6	10.97
(12) DDE	245.9, 317.9	10.85 – 11.6	11.21
(13) α-クロルデン	372.8, 374.8	10.85 – 11.6	11.50
(14) ディルドリン	262.9, 264.9	11.0 – 12.3	11.89
(15) エチオン	230.9	12.3 – 13.6	12.97
(16) 硫酸エンドスルファン	273.8	12.3 – 13.6	13.35
TPP (IS: 内部標準)	325.1, 326.1	13.6 – 15.0	13.84
(17) ペルメスリン	183.1	15.0 – 23.0	15.69, 15.79
(18) クマホス	362.0, 225.9	15.0 – 23.0	15.83

遠心分離後の上部層 (アセトニトリル層) を 1 mL ずつ Agilent サンプリーク QuEChERS 分散 SPE の 2 mL 試験管 (部品番号 5982-5222) に移します。または、8 mL ずつ Agilent サンプリーク QuEChERS 分散 SPE の 15 mL 試験管 (部品番号 5982-5258) に移します。2 mL の試験管には、50 mg の PSA、50 mg の GCB、および 150 mg の無水硫酸マグネシウムが含まれています。また、15 mL の試験管には、400 mg の PSA、400 mg の GCB、および 1200 mg の無水硫酸マグネシウムが含まれています。

続いて、375 µL のトルエンを 2 mL の試験管に加え、3 mL のトルエンを 15 mL の試験管に加えます。試験管に固くキャップをし、1 分間攪拌します。かたまりができないようにするため、サンプルを追加する前に試験管を数秒攪拌することをお勧めします。2 mL の試験管を微量遠心分離機にかけ、13,000 rpm で 2 分間遠心分離します。15 mL の試験管を通常の遠心分離機にかけ、4,000 rpm で 5 分間遠心分離します。825 µL の抽出液を別の試験管に移し、N_2 フローにより乾燥させます。0.1 % のギ酸を含む 600 µL の ACN 溶液でサンプルを調整します。攪拌し超音波洗浄器にかけた後、調整したサンプルをオートサンプラ用バイアルに直接移し、GC/MS 注入します。調整したブランクサンプルを直接使用して、検量線を用意します。

元々の分散 SPE クリーンアップ手順に続いて、もう 1 つの ACN 抽出液を分析しました。図 1 に、ホウレン草サンプルについての (オリジナルの分散 SPE メソッドおよび修正した分散 SPEメソッド を 2 mL のサイズに使用した場合の) 抽出作業全体のフローチャートを示します。

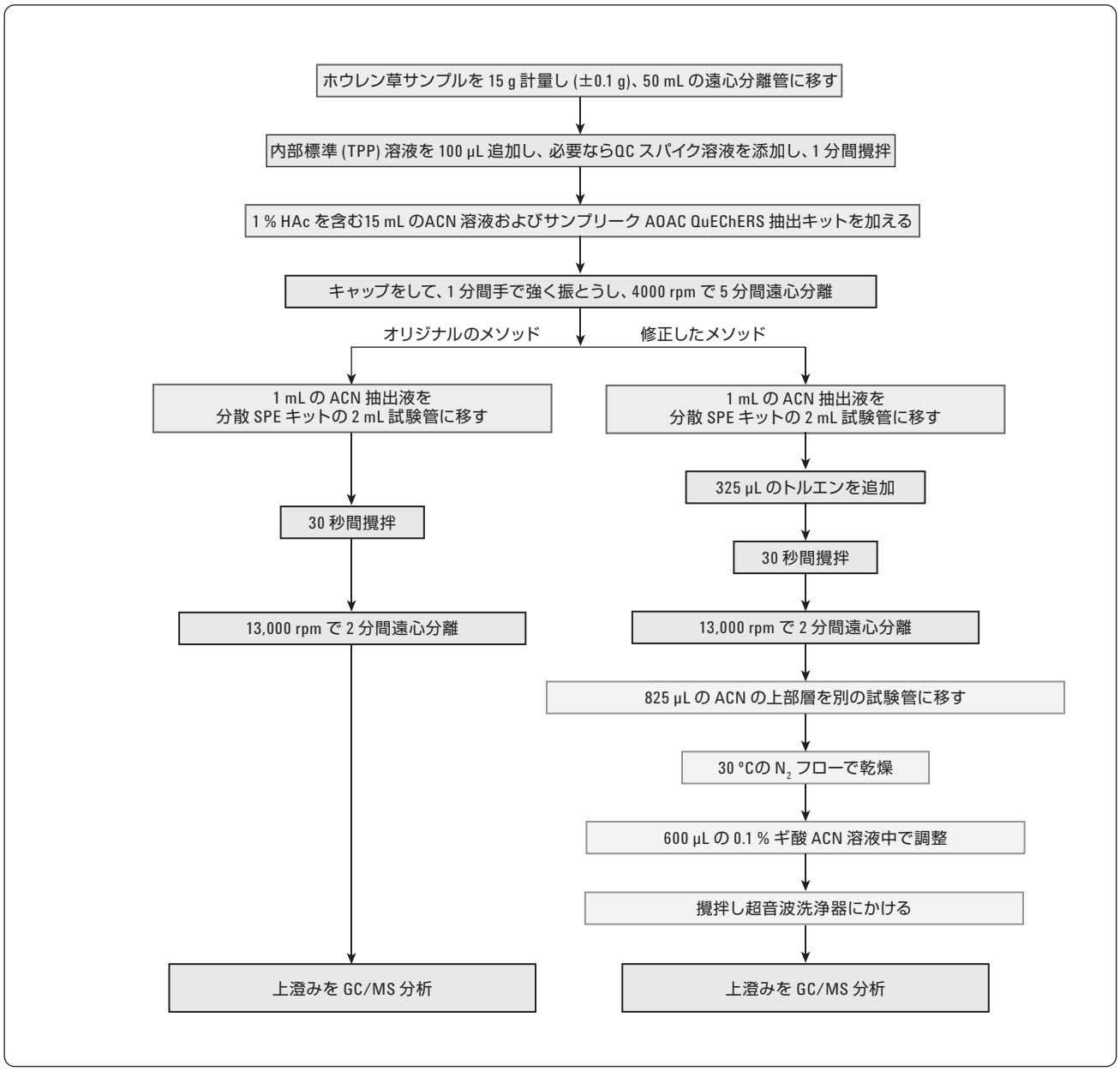


図 1. ホウレン草サンプルについての QuEChERS AOAC 抽出作業のフローチャート(2 mL のサイズのオリジナルの分散 SPEメソッド および修正した分散 SPE メソッド)

結果と考察

残留農薬分析用の QuEChERS のメソッドにより、高速で簡単かつ安価な方法で非常に優れた結果が得られました。色素を含む果実および野菜の場合、分散 SPE 試験管に GCB を加えると色素とステロールをかなり除去できます。平面構造を持つ農薬が著しく失われる問題に対処するために、トルエンを追加し、これらの農薬の抽出効率を高めました。以前、トルエンの添加により、最終サンプルに含まれるより多くの不純物を保持できることを解説しました。[4] LC/MS/MS を使用したアプリケーションでは、LC/MS/MS の強力な選択性により、オリジナルのメソッドで処理したサンプルと修正したメソッドで処理したサンプルの間でクロマトグラムに差異は見られません。しかし、GC/MS (SIM モード) の選択性は、LC/MS/MS (MRM モード) ほど高くありません。そのため、GC/MS では、ブランククロマトグラムに干渉物ピークが現れます。幸い、検証したほとんどの農薬には共溶出干渉物がありませんでした。σ-フェニルフェノールのリテンションタイムの非常に近くに干渉物の溶出がありますが、これを分離して定量することはできません。ブランク内のこの干渉物のレスポンスは全体で、LOQ (10 ng/g) サンプルにおける σ-フェニルフェノールのピークのレスポンスの 20 % 未満です。そのため、この化合物の場合、選択性は条件を満たしているとみなせます。最後に、GC/MS ブランククロマトグラムでは、オリジナルのメソッドで処理したサンプルと修正したメソッドで処理したサンプルに軽微な差異が見られますが、こうした差異は対象化合物の分析に影響しません。図 2 および 3 に、(IS をスパイク添加した) マトリックスブランクとオリジナルの分散 SPE メソッドおよび修正した分散 SPE メソッドにより処理した 50 ng/g 添加したホウレン草抽出液の GC/MS クロマトグラムを示します。

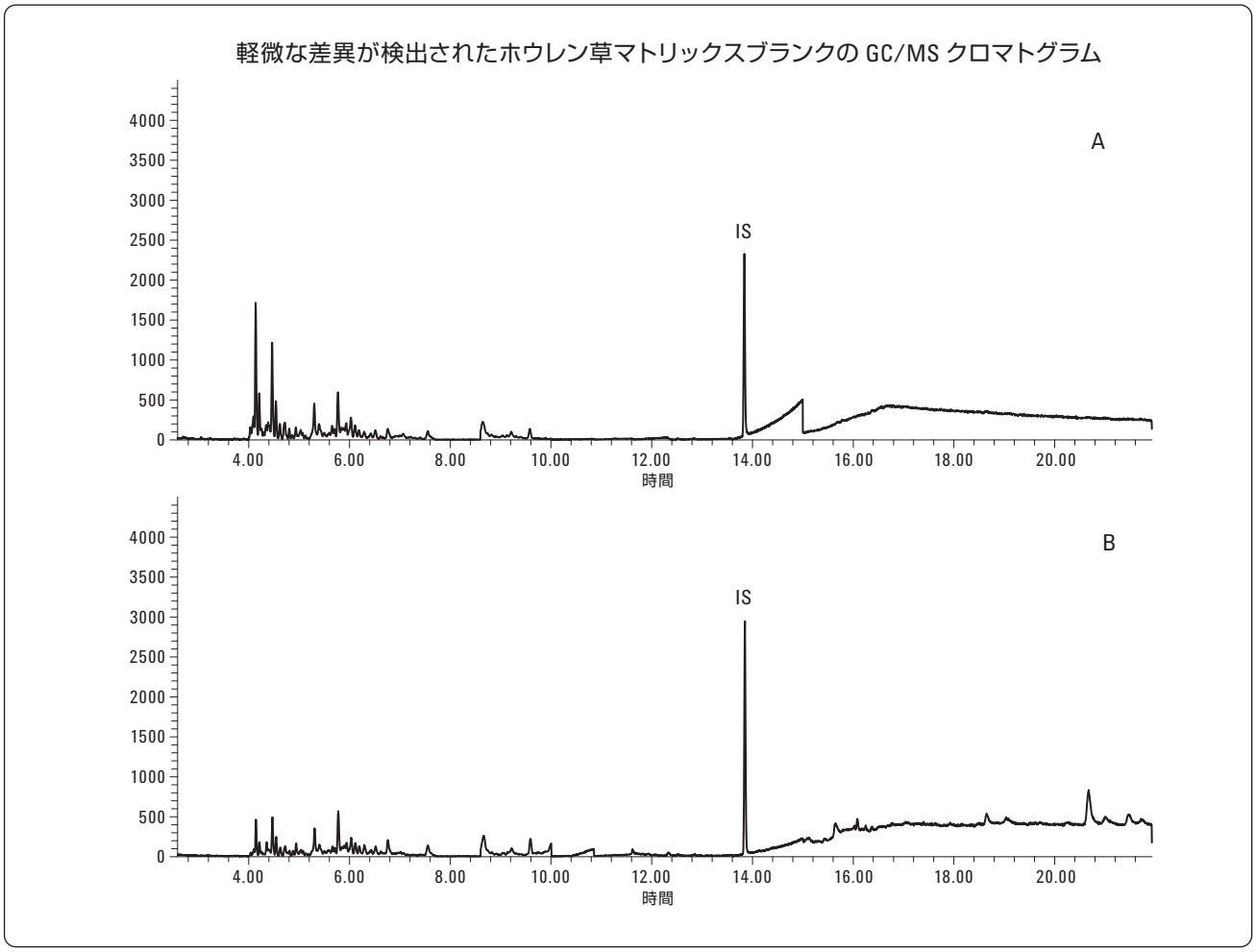


図 2. オリジナルの分散 SPEメソッド (A) および修正した分散 SPEメソッド (B) により処理したホウレン草マトリックスブランクの GC/MS クロマトグラム。IS: 内部標準 TPP

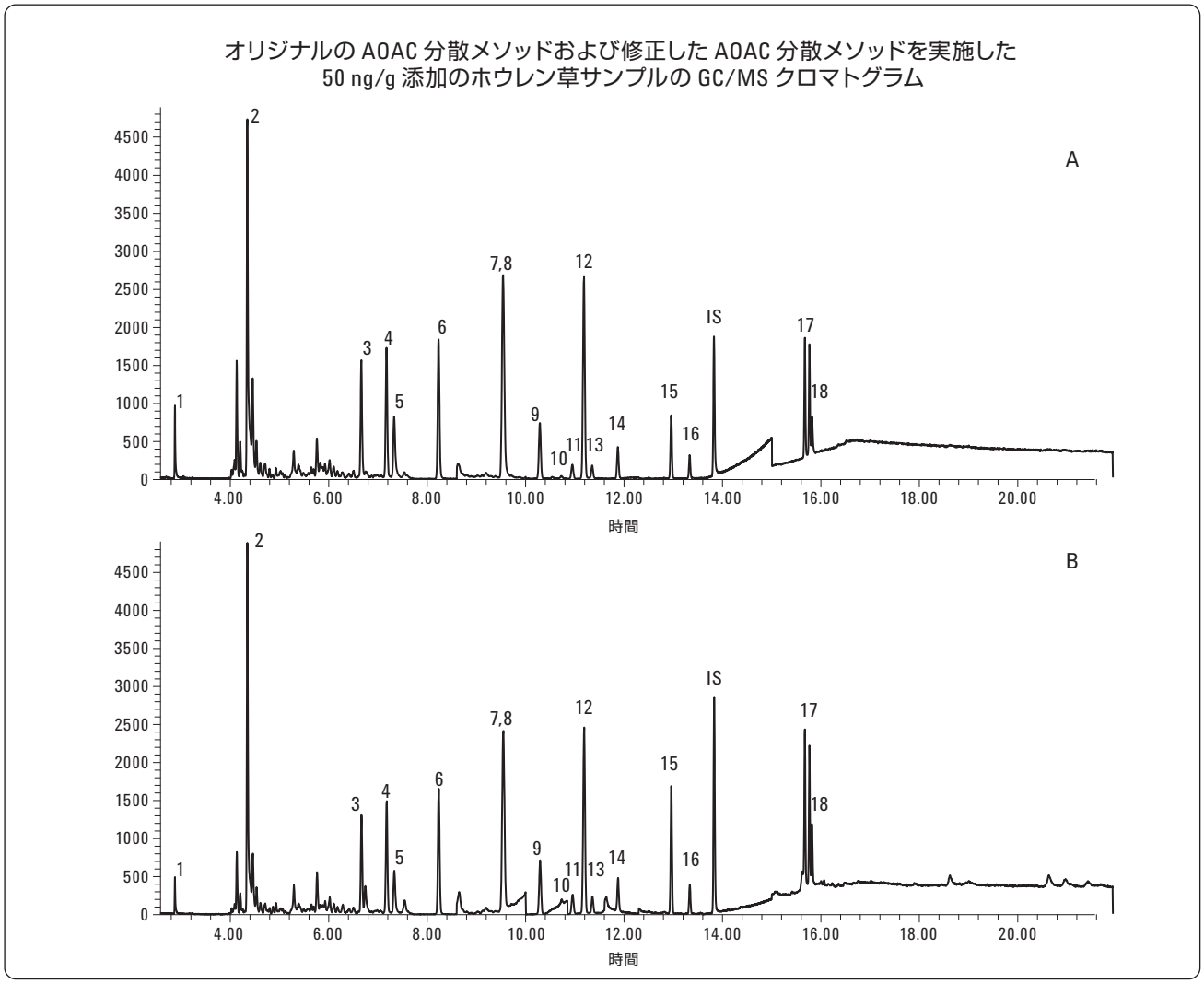


図 3. オリジナルの分散 SPEメソッド (A) および修正した分散 SPEメソッド (B) により処理した 50 ng/g 添加したホウレン草サンプル抽出液の GC/MS クロマトグラム。ピーク同定:1. ジクロルボス、2. σ-フェニルフェノール、3. リンデン、4. ダイアジノン、5. クロロタロニル、6. クロルピリホスメチル、7. ジクロロベンゾフェノン、8. クロルピリホス、9. ヘプタクロルエポキシド、10. フォルペット、11. γ-クロルデン、12. DDE、13. α-クロルデン、14. ディルドリン、15. エチオン、16. 硫酸エンドスルファン、17、ペルメスリン、18. クマホス。IS: 内部標準、TPP

直線性と定量限界値 (LOQ)

検量線の直線性の範囲は、フォルペットの場合には 10 ～ 400 ng/g でしたが、それ以外のすべての農薬に対して、50 ～ 400 ng/g でした。オリジナルのメソッドおよび修正したメソッドで処理したサンプルについて、それぞれ対応するマトリックスブランクを使用して、検量線を作成しました。検量線は、10、20、50、100、250、および 400 ng/g のレベルで作成しました。いずれの場合も、TPP は 100 ng/g で内部標準 (IS) として使用しています。分析対象物の相対濃度 (分析対象物の濃度/IS の濃度) に対して分析対象物の相対レスポンス (分析対象物のピーク面積/IS のピーク面積) をプロットすることにより検量線を作成しました。各農薬に対する 10 ng/g の定量限界 LOQ (10 ppb) およびフォルペットに対する 50 ng/g の LOQ (50 ppb) が、果実や野菜に含まれるこれらの農薬に対する多くの MRL に比べて、十分に小さいことが分かります。検量線は、平均レスポンスファクタに回帰しました。表 3 に、1 mL と 8 mL の分散 SPE に対する直線性と相対標準偏差 (RSD%) を示します。

表 3.　ホウレン草抽出液に含まれる 17 種類の農薬の直線性

	1 mL の分散 SPE		8 mL の分散 SPE	
農薬	直線範囲	RF 相対標準偏差 (%)	直線範囲	RF 相対標準偏差 (%)
ジクロルボス	5.55e-001	9.1	4.71e-001	6.8
σ-フェニルフェノール	2.93e+000	7.9	2.30e+000	9.3
リンデン	8.34e-001	9.5	6.98e-001	8.1
ダイアジノン	1.03e+000	8.7	9.25e-001	11.2
クロロタロニル *	7.67e-001	14.2	7.83e-001	13.7
クロルピリホスメチル	1.26e+000	12.5	1.20e+000	10.3
ジクロロベンゾフェノン *	3.03e+000	9.8	2.61e+000	12.2
クロルピリホス	6.46e-001	6.9	5.99e-001	11.5
フォルペット *、**	4.36e-002	10.2	3.33e-002	11.4
γ-クロルデン	1.73e-001	6.2	1.38e-001	6.4
DDE	2.98e+000	7.4	2.49e+000	6.2
α-クロルデン	1.37e-001	8.1	1.07e-001	8.1
ディルドリン	3.41e-001	5.1	2.92e-001	10.6
エチオン	1.07e+000	15.6	1.42e+000	12.2
硫酸エンドスルファン	3.06e-001	4.6	2.42e-001	4.2
ペルメスリン	1.14e+000	6.4	1.22e+000	9.7
クマホス *	3.45e-001	6.4	2.64e-001	11.3

* 修正した分散 SPE の結果
** 検量線範囲:50 ～ 400 ng/g

回収率と再現性

回収率と再現性は、10、50 および 200 ng/g の 3 つのレベルの農薬標準試料をホウレン草サンプルにスパイク添加する方法で評価しました。これらの QC サンプルは、マトリックススパイクの検量線に対して定量しました。添加レベルごとに分析を 6 回 (n = 6) 実行しました。1 mL と 8 mL の分散 SPE に対する回収率と再現性 (% RSD) のデータを、それぞれ、表 4 と表 5 に示します。分散 SPE のサイズ (1 mL および 8 mL) が結果に影響しないことが実証できたので、サンプル量の制限のため、8 mL のサイズの修正した分散 SPE 試験は実施しませんでした。スクリーニングを行った GC で分析可能な 18 種類の農薬のうち、クロロタロニル、ジクロロベンゾフェノン、フォルペット、およびクマホスの 4 つの農薬については、分散 SPE の手順で、GCB による悪影響があることが分かりました。トルエンの添加により、これらの農薬の回収率は 50 % から 200 % に向上し、精度もよくなりました。ただし、元々は良好な結果が得られていた特定の農薬において、修正したメソッドを使用すると回収率が下がります。

そのため、ここでは、オリジナルの分散 SPE を使用した場合の 14 種類の農薬と修正した分散 SPE を使用した 4 種類の農薬を組み合わせた定量結果を示します。この結果から分かるように、オリジナルのメソッドで処理した 14 種類の農薬では良好な回収率 (1 mL の場合、平均 88.8 %、8 mL の場合、平均 86.3 %) と精度 (1 mL の場合、RSD 平均 5.4 %、8 mL の場合、RSD 平均 4.8 %) が得られました。修正したメソッドで処理した 4 つの農薬では、回収率は低い (1 mL の場合、平均 75.3 %) ですが、優れた精度 (1 mL の場合、RSD 平均 6.1 %) が得られ、オリジナルのメソッドの場合 (回収率は平均 41.7 % で、RSD 平均 14.9 %) よりもずっと良い結果が得られました。詳しい議論は、以前のアプリケーションノート [4] を参照してください。フォルペットの定量を行いましたが、感度が悪く、LOQ は 50 ng/g であることが分かりました。

表 4.　ホウレン草の AOAC 分散メソッド、1 mL のサンプル量、2 mL の試験管、LC/MS/MS の結果より

農薬	低い QC濃度 (10 ng/g) 回収率	RSD	中程度の QC濃度 (50 ng/g) 回収率	RSD	高い QC濃度 (200 ng/g) 回収率	RSD
ジクロルボス	94.0	3.0	91.7	10.5	80.9	4.6
σ-フェニルフェノール	95.0	2.2	92.0	7.9	78.7	3.8
リンデン	83.7	3.1	93.9	12.2	91.8	3.3
ダイアジノン	97.3	4.3	95.6	9.9	91.8	3.3
クロロタロニル *	47.5	6.8	44.9	6.6	49.4	4.3
クロルピリホスメチル	74.1	4.6	71.7	4.5	72.2	5.8
ジクロロベンゾフェノン *	97.5	7.6	66.8	3.9	68.8	6.8
クロルピリホス	88.3	3.0	79.6	3.5	77.0	3.5
ヘプタクロルエポキシド	74.9	1.9	81.6	11.7	78.2	3.9
フォルペット *	NA	NA	98.8	6.0	77.7	6.7
γ-クロルデン	106.0	4.9	112.2	3.3	93.6	5.3
DDE	80.3	2.2	86.8	9.6	75.4	3.5
α-クロルデン	107.6	4.2	108.4	3.5	91.6	3.7
ディルドリン	99.7	2.6	93.7	9.6	78.9	3.4
エチオン	91.4	3.4	100.0	5.0	107.4	7.6
硫酸エンドスルファン	93.7	4.8	97.3	8.8	89.8	4.3
ペルメスリン	84.7	5.7	74.8	9.9	84.6	6.0
クマホス *	98.4	5.5	84.2	9.5	81.2	3.2

* 修正した分散 SPE メソッドでの結果

表 5.　ホウレン草の AOAC 分散メソッド、8 mL のサンプル量、15 mL の試験管、GC/MS の結果より

農薬	低いQC濃度 (10 ng/g) 回収率	RSD	中程度の QC濃度 (50 ng/g) 回収率	RSD	高い QC濃度 (200 ng/g) 回収率	RSD
ジクロルボス	93.7	2.6	92.5	4.2	86.2	5.9
σ-フェニルフェノール	87.9	5.1	92.5	6.6	95.2	6.3
リンデン	83.1	5.1	85.4	2.9	84.5	5.2
ダイアジノン	85.8	6.9	85.2	2.9	87.3	5.5
クロロタロニル *	21.1	49.7	23.6	14.3	23.2	14.0
クロルピリホスメチル	76.4	2.4	73.9	2.7	73.8	3.6
ジクロロベンゾフェノン *	93.3	4.1	56.6	2.0	61.4	4.5
クロルピリホス	77.8	3.6	70.2	4.6	69.0	3.1
ヘプタクロルエポキシド	78.6	4.6	79.6	2.6	85.3	5.1
フォルペット *	NA	NA	60.3	17.4	53.7	10.7
γ-クロルデン	106.8	5.7	110.7	3.5	100.4	4.9
DDE	80.8	4.2	81.8	2.6	81.3	4.9
α-クロルデン	104.2	6.2	103.6	3.3	95.8	5.3
ディルドリン	96.4	6.2	93.0	1.2	79.3	5.3
エチオン	83.8	4.0	82.8	2.3	85.3	4.9
硫酸エンドスルファン	90.5	8.8	87.5	7.3	84.5	6.4
ペルメスリン	84.0	4.9	78.4	6.8	79.5	10.7
クマホス *	61.2	22.2	42.6	28.8	35.3	20.6

* 分散 SPE に追加した GCB による芳しくない結果は、分散 SPE にトルエンを追加することにより改善されます。

結論

Agilent サンプリーク QuEChERS AOAC バッファ入り抽出キットおよび色素を含む果実および野菜用の分散 SPE キットにより、ホウレン草に含まれる代表的な揮発性および半揮発性農薬を精製するための簡単で高速かつ効率的なメソッドを実現できます。トルエン添加を伴う修正した分散 SPE メソッドを用いると、分散 SPE 試験管に含まれる GCB による平面構造を持つ農薬の損失を改善することができます。マトリックススパイク標準溶液に基づく回収率と再現性は、ホウレン草のさまざまな残留農薬の決定に必要な条件を満たしています。ホウレン草の不純物とマトリックス効果は、対象化合物の定量に影響しません。本実験では、さまざまな種類と特性を持つ代表的な農薬を選択しており、色素を含む果実と野菜用の Agilent サンプリーク QuEChERS AOAC 抽出キットおよび分散 SPE キットは、同様の色素を含むマトリックスに含まれる他の農薬に対しても優れた選択肢となります。

参考文献

1. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, “Fast and Easy Multiresidue Method Employment Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce,” J. AOAC Int., 2003, 86, 412-431.
2. S. J. Lehotay, et al., “Use of Buffering and Other Means to Improve Results of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Residue Analysis of Fruits and Vegetables,” J. AOAC Int., 2005, 88, 615-629.
3. S. J. Lehotay, et. al., “Determination of Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate: Collaborative Study, J. AOAC Int., 2007, 90, 485-520.
4. L. Zhao, J. Stevens, 「グラファイトカーボンを含む Agilent サンプリーク AOAC QuEChERS キットおよびトルエンを用いたホウレン草に含まれる平面構造を持つ農薬の回収率の最適化」、資料番号 5990-4247JAJP
5. L. Zhao, J. Stevens, 「Agilent サンプリーク QuEChERS AOAC キットを使用した LC/MS/MS 検出によるホウレン草中の残留農薬分析」、資料番号 5990-4248JAJP
6. http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm
7. http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html
8. http://www.mrldatabase.com/?selectvetdrug=0
9. http://www.ams.usda.gov/AMSv1.0/getfile?dDocName=PDP1995Summary
10. P. L. Wylie, C. K. Meng, “A Method for the Trace Analysis of 175 Pesticides Using the Agilent Triple Quadrupole GC/MS/MS.” Agilent Technologies publication 5990-3578EN

詳細情報

アジレントの製品およびサービスの詳細は、弊社ウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2009

Published in Japan
July 16, 2009
5990-4305JAJP

Agilent Technologies